

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-081640

(43)Date of publication of application : 08.04.1991

(51)Int.Cl.

G01N 1/28  
G01N 23/223

(21)Application number : 01-217969

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 24.08.1989

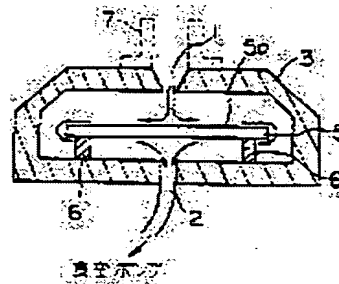
(72)Inventor : OSUGI TETSUYA  
KYODO TSUNEHISA

## (54) SAMPLING METHOD AND SAMPLING DEVICE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make the total reflection fluorescent X-ray analysis of the contaminating particles in gas by blowing the gas contg. the particles to be collected as a sample to the optically smooth surface of a sample support.

**CONSTITUTION:** A housing 3 is placed in the gas contg. the suspended contaminating particles to be collected and the gas is sucked by a pump. The sucked gas is blown to the center of the smooth surface 5a of the support 5 and spreads to the circumference. This gas is sucked and discharged from a hole 2 on a rear side. The suspended contaminating particles deposit concentrically in order of weight from the center of the smooth surface 5a. The qualitative analysis of the particles is executed if the particles drawn on the surface 5a are analyzed by the total reflection fluorescent X-ray analysis. The quantitative analysis is possible from the fluorescent X-ray intensity to be detected. This quantitative analysis is calculated as the concn. from the total amt. of the sucked gas if the deposition efficiency on the support surface is known. The housing 3, the base 5 and a carrying member 6 are formed of a corrosion resistant material at the time of analyzing the particles in the gas having high corrosiveness.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-81640

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 01 N 1/28  
23/223

識別記号

S

庁内整理番号

7808-2G  
7172-2G

⑭ 公開 平成3年(1991)4月8日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 試料採取方法及び試料採取装置

⑯ 特 願 平1-217969

⑰ 出 願 平1(1989)8月24日

⑱ 発 明 者 大 杉 哲 也 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜事業所内

⑲ 発 明 者 京 藤 倫 久 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 芳樹 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

試料採取方法及び試料採取装置

2. 特許請求の範囲

1. 全反射蛍光X線分析にかけられる試料の採取方法であって、試料として採取される粒子を含んだ気体を試料支持体の光学的に平滑な面に吹き付けて前記粒子を前記光学的に平滑な面上に採取する試料採取方法。

2. 全反射蛍光X線分析にかけられる試料の採取装置であって、

試料として採取される粒子を含んだ気体を吸入する吸入孔及び真空ポンプに連通する排出孔が形成された密閉筐体と、

光学的に平滑な面を有した試料支持体と、

前記密閉筐体内で前記吸入孔の近傍に前記試料支持体の光学的に平滑な面を前記吸入孔に対向させて担持する担持手段とを備えた試料採取装置。

3. 前記密閉筐体、前記試料支持体及び前記担持手段が耐腐蝕性材料で形成されている請求項2記載の試料採取装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、気体中に含まれた粒子を全反射蛍光X線分析(Total Reflection X-Ray Fluorescence)にかけられる試料として採取する方法及びその装置に関する。

(従来の技術)

初めに、全反射蛍光X線分析法について簡単に説明する。

X線を光学的に平滑な平面(Optical flat surface)に低い入射角度で照射すると、X線はそれが照射された物質に吸収されることなく、入射角度と等角に反射される。すなわち、X線は全反射される。このとき、X線が全反射される平面に試料を載せておけば、試料にあたったX線以外は全反射されるので、散乱X線を見掛し得

る状態で、試料から出る蛍光X線を検出できる。したがって、S/N比の良いスペクトル計測ができる（日本金属学会会報、第24巻、第11号（1985）P. 956～961参照）。

かかる分析法を全反射蛍光X線分析法という。

そして、このスペクトル計測の結果から、試料の定性・定量分析が行われる。この分析例として、ウェーハ表面に置いた試料片の定性定量分析については、X線分析の進歩19（アグネ技術センター）P. 217～226及び大阪電気通信大学研究論文集「自然科学編」22（1986）

P. 87～等があり、ウェーハ表面に滴下した水溶液の定性定量分析については、X線分析の進歩19（アグネ技術センター）P. 237～249等があり、この分析法によれば、ppm～ppbオーダーの極微量の元素を検出することができる。

ところで、X線を全反射し得る程度に光学的に平滑な面を有する試料支持体として、従来より一般に、シリコンウェーハが用いられている。これは、半導体関連技術の向上により、表面汚染が非

常に少ないウェーハを比較的容易に入手することができ、試料支持体として現在のところ最適だからである。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上述した全反射蛍光X線分析法では、試料支持体の光学的に平滑な面に試料を載せる必要があることから、その使用用途が限られていた。例えば、溶液中に極微量含まれている成分を分析する場合には、その溶液を濃縮し、これを光学的に平滑な面に滴下し、その溶媒を揮発させた後、その部分を分析する方法がとられている。しかし、気体中に含まれ、気体中に浮遊している微量の粒子を試料支持体の光学的に平滑な面にのせる方法は、これまでのところ確立されていない。

ところが、高純度材料の製造装置や高純度材料を用いた製品の製造装置では、装置周辺の環境雰囲気から装置内に侵入する汚染粒子や、装置内に供給される原料ガスあるいはバージガス中に含まれている汚染粒子の存在が問題となっており、その混入防止対策が必要となっている。それには、

まず、それら汚染粒子成分の同定やその濃度等の把握および混入経路の究明が先決である。

そこで、上述の事情に鑑み、本発明は、気体中に含まれる汚染粒子の全反射蛍光X線分析を可能とすることを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

上述の目的を達成するため、本発明による試料採取方法においては、試料として採取される粒子を含んだ気体を試料支持体の光学的に平滑な面に吹き付けることとしている。

また、本発明による試料採取装置においては、試料として採取される粒子を含んだ気体を吸入する吸入孔及び真空ポンプに連通する排出孔が形成された密閉筐体と、光学的に平滑な面を有した試料支持体と、密閉筐体内でその吸入孔の近傍に試料支持体の光学的に平滑な面を吸入孔に対向させて担持する担持手段とを備えた構成となっている。

〔作用〕

この様にするによって、気体中に含まれている汚染浮遊粒子などが全反射蛍光X線分析にか

けられる試料として、試料支持体の光学的に平滑な面上に採取される。

このとき、密閉筐体、試料支持体及び担持手段を耐腐蝕性材料で形成しておけば、腐蝕性気体中に含まれる汚染浮遊粒子が何等の不都合もなく採取される。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について第1図を参照しつつ、説明する。

第1図は、本発明による試料採取方法を用いて気体中に含まれている浮遊汚染粒子を、試料として、全反射蛍光X線分析に用いられる試料支持体の光学的に平滑な面上に採取し得る本発明による試料採取装置を示している。

図示した試料採取装置は、吸入孔1および排出孔2が形成された密閉筐体3と、試料支持体5と、試料支持体5を担持する担持手段6とを備えた構成となっている。

密閉筐体3に形成されている吸入孔1の直径は、数mm以下の小さな孔である。

排出孔2は、真空ポンプに連通しており、一定の流量で密閉筐体3内の気体が排出されるようになっている。すなわち、真空ポンプを作動させると、筐体3内が減圧され、外気との気圧差によって吸入孔1から試料として採取される粒子を含んだ気体が筐体3内に吸い込まれる。

筐体3内には、試料支持体5が配設される。試料支持体5は、例えば、シリコンウェーハからなり、光学的に平滑な面 (Optical flat surface) 5aを有している。

試料支持体5は、これを担持手段6によって、筐体3内の吸入孔1近傍に担持されており、その光学的に平滑な面5aの中央部が吸入孔1に対向させられている。

つぎに、第1図に示した試料採取装置を用いて気体中に含まれている浮遊汚染粒子を試料支持体5の光学的に平滑な面5a上に採取する方法について述べる。

まず、試料として採取されるべき浮遊汚染粒子を含んだ気体中に第1図に示した試料採取装置を

置く。そして、真空ポンプを作動させ、浮遊汚染粒子を含んだ気体を筐体3内に吸い込ませる。吸入孔1から吸入された気体は、試料支持体5の光学的に平滑な面5aの中央部に吹き付けられ、その後、周囲に広がって試料支持体5の裏側に回り込み、真空ポンプに吸引されて排出孔2から排出される。したがって、この気体中に含まれている浮遊汚染粒子は、試料支持体5の光学的に平滑な面5aの中央部に付着し、堆積する。そして、浮遊汚染粒子は、光学的に平滑な面5aの中央から重い順に同心円状に堆積する。

このようにして、試料支持体5の光学的に平滑な面5a上に採取された粒子の分析を全反射蛍光X線分析によって行えば、粒子成分の同定 (定性分析) が可能であり、また、検出される蛍光X線の強度から定量分析も可能である。この定量分析は、試料支持体5の表面に浮遊汚染粒子が付着する効率 (= 付着粒子数 / 吸入気体中の総粒子数) が分かっているならば、吸入した気体の総量から濃度として算出することができる。

なお、第1図に鎖線で示したように、吸入孔1にアタッチメント7を取り付けるなどして、高純度材料の製造装置にガスを供給している配管に直結すれば、配管内を通過するガスの汚染度を調査することができる。

また、気体中に含まれている粒子の試料支持体5への付着効率を向上させるため、試料支持体5の表面に静電気を帯びるような処理を施したり、試料支持体5上に採取しようとしている粒子が予め磁性体であることが分かっているような場合には、試料支持体5の裏側に磁石を取り付けておくことが考えられる。

また、塩素系ガス等の腐蝕性の強いガス中に含まれている粒子の分析をする場合には、その様なガスにさらされる筐体3、試料支持体5および担持手段6を耐腐蝕性の石英ガラス等で形成することが望ましい。

第2図に、全反射蛍光X線分析装置の概略構成を示す。図示した装置においては、X線発生管等のX線源11から放射されたX線は、スリット

12で細い平行X線束にされ、試料支持体13の光学的に平滑な平面に低い入射角で照射される。試料支持体13のX線が照射される平面上には試料がのせられている。試料支持体13は位置決めテーブル15上に設置されており、この位置決めテーブル15はコントローラ16によって位置決め制御される。

試料支持体13で反射されたX線は、シンチレーションカウンタ17に入射する。このシンチレーションカウンタ17により散乱X線強度が計測される。計測された散乱X線強度はCPU等からなる中央処理制御部8に入力され、これに基づき、コントローラ16に対してテーブル位置の制御指令が出力され、試料支持体13の位置制御が行われ、X線の全反射条件が満足される。

試料支持体13の上方には、試料支持体13の光学的に平滑な平面に対向して、半導体X線検出器 (SSD) 20が配設されている。この半導体X線検出器20によって、試料支持体13上に載せられた試料から放射される蛍光X線が検出され

る。この検出出力は、プリアンプ21及びリニアアンプ22により増幅され、蛍光X線エネルギーの大きさに比例した波高のパルス出力が得られる。そして、このパルス出力は、A/D変換器23によってデジタル出力に変換された後、マルチチャンネルアナライザで積算され、中央処理制御部18にてデータ処理される。

第3図(a)および(b)に、第2図に示した全反射蛍光X線分析装置による分析結果を示す。第3図(a)および(b)はいずれも、半導体X線検出器(SSD)を用いたエネルギー分散型検出法で分析を行った結果であり、横軸に検出された蛍光X線のエネルギー値をとり、縦軸に各エネルギー値におけるX線のカウント数(検出頻度)をとって示している。そして、同図(a)は、本発明によって採取された気体中の粒子を分析した結果を示し、同図(b)は、気体に含まれる粒子を採取する前の試料支持体の表面を分析した結果を示している。

採取した粒子は、熱拡散炉の内部をパージする

#### (発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、気体中にppm~ppbオーダーで含まれている微量の粒子を採取し、全反射蛍光X線分析により、その定性・定量分析を行うことができる。

また、試料の採取に煩雑な前処理を必要とせず、分析作業の所要時間を短縮できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

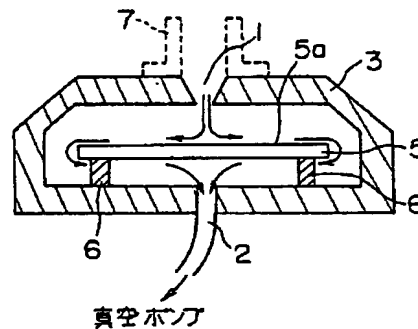
第1図は本発明による試料採取装置の一実施例を示した図、第2図は全反射蛍光X線分析装置の概略構成を示した図、第3図は第1図に示した試料採取装置で採取した試料の分析結果を示した図である。

1…吸入孔、2…排出孔、3…密閉箱体、5…試料支持体、6…担持手段、7…アタッチメント。

ため、これに供給される窒素ガス $N_2$ 中から採取したものである。この窒素ガス $N_2$ は、屋外の大気タンクからステンレス製の配管および真鍮製の継手を通して加熱炉まで導かれている。この採取には、配管の途中に設けられた $N_2$ ガス取出口と上述した試料採取装置の吸入孔1をパイプで直結し、 $3\text{ l/min}$ の吸引で2時間の採取作業を行った。

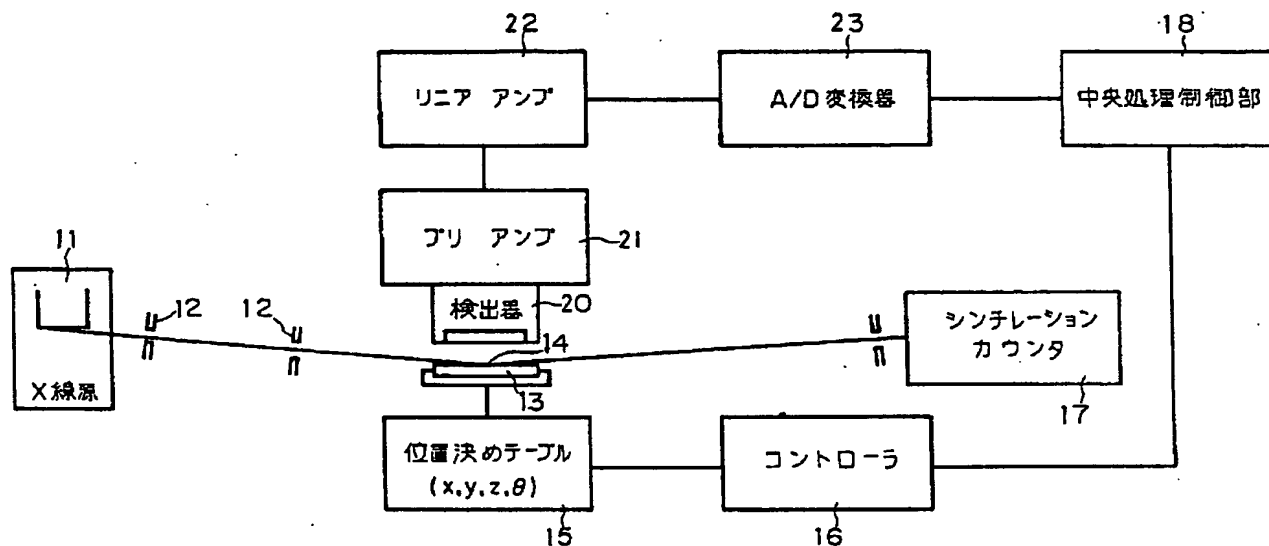
第3図(a)および(b)に示した分析結果を調べてみると、同図(a)からFe、Cr、Cu等の金属元素が同定される。そして、同図(b)の分析結果との比較から、これらの元素は窒素ガス $N_2$ 中に含まれていたものと判定できる。また、これらの元素は、ステンレスおよび真鍮の構成成分元素であるから、汚染源は配管およびその継手の可能性が高い。

更に、最もカウント値の高かったFeについて、濃度を $N_2$ ガスの総流量から算出したところ、数十ppbというオーダーであった。



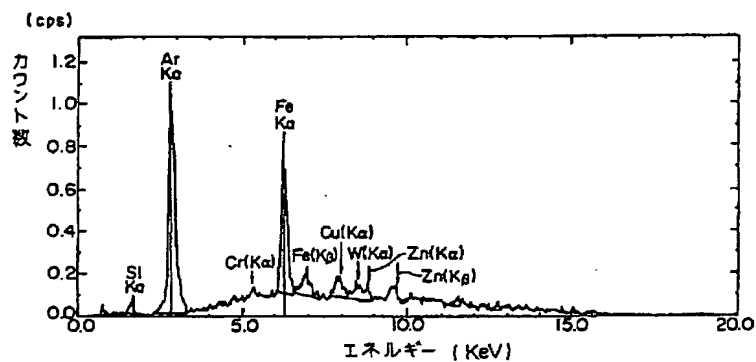
実施例装置  
第1図

代理人弁理士 長谷川 芳 樹  
同 山 田 行 一

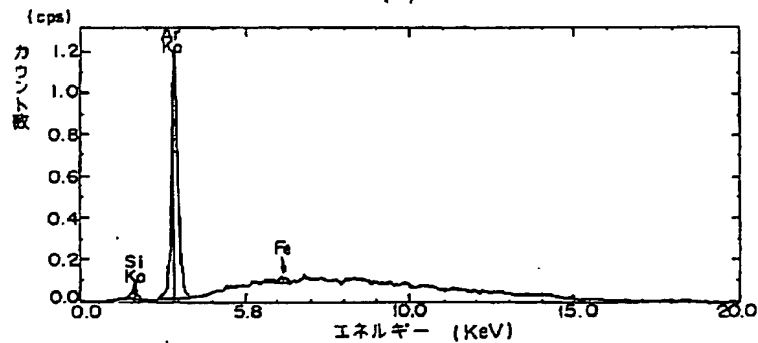


全反射蛍光X線分析装置

第2図



(a)



(b)

分析結果  
第3図